


**SELF-DEPOSITION TYPE EPOXY RESIN COATING COMPOSITION AND METHOD FOR COATING**

Publication number: JP3188176

Also published as:

Publication date: 1991-08-16

 WO9105023 (A)Inventor: BASHIIAA EMU AAMETSUDO; ROHISA EMU  
JIYAYASURIYA; TOOMASU AARU HOPUKINZU

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:

- International: B32B15/092; C08G18/58; C08G18/79; C08L63/00;  
C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00;  
C09D175/04; B32B15/08; C08G18/00; C08L63/00;  
C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00;  
C09D175/04; (IPC1-7): B32B15/08; C08G18/58;  
C08L63/00; C09D163/02; C09D175/04

- European: C08G18/58; C08G18/79K; C09D5/08D; C09D163/02

Application number: JP19900263703 19901001

Priority number(s): US19890416167 19891002

Report a data error here

**Abstract of JP3188176**

**PURPOSE:** To obtain the title compsn. with which an active metal surface can be coated with a tightly adhered polymer film by incorporating a specified epoxy resin ingredient, an emulsifier ingredient, a crosslinking agent ingredient and an accelerator ingredient, and furthermore a coloring agent, a minute solid material and water, as arbitrary ingredients. **CONSTITUTION:** A compsn. suitable for depositing a film on the surface of an active metal is obtd. by incorporating 1-20wt.% epoxy resin ingredient (A) consisting of a molecule of formula I (wherein A is a group of formula II; n is 0-20), an emulsifier ingredient (B) in a sufficient amt. for emulsifying the ingredient A, 0.1-20wt.% crosslinking agent ingredient (C) consisting of a molecule (a) contg. 2 or more functional groups which can mix with the ingredient A and enter a chem. addition reaction with epoxy groups by heating at 100 deg.C and an ingredient (b) contg. 1 or more blocked NCO groups, an accelerator ingredient (D) which can dissolve out an active metal of a solid object having a surface comprising the active metal and is contained in a sufficient amt. for the dissolution speed to reach at least 0.02g equivalent of metal ions per dm<2> of a naked metal surface in the bath at 20 deg.C per hr, and furthermore a coloring agent (E), a minute solid material suitable for a filler (F) and water (G) constituting the rest of the compsn as arbitrary ingredients.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 6

【添付書類】



刊行物 6

⑤ 日本国特許庁 (J P)

⑥ 特許出願公開

④ 公開特許公報 (A) 平3-188176

④ Int. Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成3年(1991)8月16日  
 C 09 D 163/02 P J P S 8418-4 J  
 B 32 B 15/08 7148-4 F  
 C 06 L 63/00 8418-4 J ※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

④ 発明の名称 エポキシ樹脂系自己析出型被覆組成物及び被覆方法

④ 特 願 平2-283703

④ 出 願 平2(1990)10月1日

優先権主張 ④ 1989年10月2日 ④ 米国 (U S) ④ 416167

④ 発 明 者 パシアー エム、ア アメリカ合衆国ペンシルバニア州アムブラー、ペン-アム  
 -メツド ブラー ロード 705  
 ④ 発 明 者 ロヒナ エム、ジャヤ アメリカ合衆国ペンシルバニア州クエイカータウン、デユ  
 スリヤーズベレイ レーン 58  
 ④ 発 明 者 トーマス アール、ホ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ワイコウム、ビー、オー  
 ブンズ 282  
 ④ 出 願 人 日本パーカライジング 東京都中央区日本橋1丁目15番1号  
 株式会社  
 ④ 理 人 弁護士 浅 村 晴 外3名  
 最終頁に続く

## 明 細 書

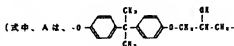
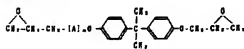
## 1. 発明の名称

エポキシ樹脂系自己析出型被覆組成物及び被覆方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 活性金属表面に被覆を析出させるに好適な組成物において、該組成物が、本質的に、

(A) 以下の式 I:



であり、

n は、0-20の整数である)を有する分子から成るエポキシ樹脂成分1-20重量%、

(B) 成分 (A) を安定に乳化するに十分な量の

乳化剤成分、

(C) 以下の分子の混合物:

(D) 式 I の分子と混合し、少なくとも100℃の温度に加熱すると、エポキシ基と化学増加反応を起すことが可能な少なくとも二つの官能基を含有する分子、及び

(E) 少なくとも二つのブロックされたイソシアネート基を含有する分子、

のうちの一種、又は二種から選択される被覆剤成分0.1-20重量%、

(F) 大部分が活性金属から成る表面を有する固体対象物から活性金属を溶解させる促進剤成分であって、活性金属の溶解速度が少なくとも20℃の温度にて、溶に入れた鋼の金属表面一平方デシメートルあたり一時間当たり金属イオン少なくとも0.02グラム当量となるに十分な量の促進剤成分を含有し、更に任意成分として、

(G) 顔料、染料、又は他の化学的に安定な着色剤、

(H) 被覆物から生成される被膜に加えられる光

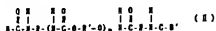
薬剤として好適な微細顆粒、及び、

(C) 組成物の残りを構成する水、

から成ることを特徴とする、活性金属表面に被膜を析出させるに好適な組成物。

2. 触媒剤成分 (C) が、少なくとも二つのブロックされたイソシアネート基を含有する分子から主として成り、

一実施例 1:



(式中、B、B' はそれぞれ独立に、アミン、アルコール、アミド、又はオキシ分子から最も活性な水素原子を離脱して得られる一種の基 (anality) であり、R、R' はそれぞれ独立に、炭素原子 2~20 個を有し、芳香族系及びカルボニル基の不飽和結合以外の不飽和結合を有しない炭化水素又は酸素原子が全てカルボニル基に存在するカルボニル炭化水素から、同じ炭素原子とは

n は、0~20 の整数である) を有する分子から成るエポキシ樹脂成分 1~20 重量%、

(B) 成分 (A) を安定に乳化するに十分な量の乳化剤成分、

(C) 以下の分子の増量:

(I) 式 I の分子と混合し、少なくとも 100℃ の温度に加熱すると、エポキシ基と化学所加反応を起すことが可能な少なくとも二つの官能基を含有する分子、及び

(II) 少なくとも二つのブロックされたイソシアネート基を含有する分子、

のうち一種、又は二種から選択される触媒剤成分 0.1~20 重量%、

(D) 大部分が活性金属からなる表面を有する固体状物から活性金属を溶解させる促進剤成分であって、活性金属の溶解速度が少なくとも 20℃ の温度にて、所に入れた量の金属表面一平方デシメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも 0.02 グラム当量となるに十分な量の促進剤成分を含有し、更に任意成分として、

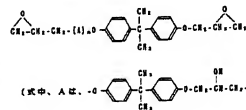
特開平 3-188176 (2)

結合していない二価の水素原子を離脱させて誘導される二価の炭化水素基又はカルボニル炭化水素基であって、そして n は、0~20 の整数の整数である) の分子から選択されることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

3. 乳化剤成分 (B) として非化脂族系ポリマーエステルを 0.1~1.0 g/ℓ を包含することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

4. 活性金属表面に被膜を被覆する方法において、被膜組成が

(A) 以下の式 I:



であり、

(E) 触媒、染料、又は他の化学的に安定な着色剤、

(F) 組成物から生成される被膜に加えられる電解質として好適な種かく染いた顆粒、及び、

(G) 組成物の残りを構成する水、

から本発明に成るものでありかつ該方法は、以下の工程:

(1) 触媒性金属表面と自己析出組成物とを、十分な時間接触させ、金属の表面に密着性のありムット被膜を形成させる工程、

(2) 自己析出組成物と接触後被覆された金属表面を自己析出組成物から取り出す工程、

(3) 溶解状態の被覆された活性金属表面を水洗し、余剰の自己析出組成物を取り除く工程、及び

(4) この水洗した溶解状態の活性金属表面を加熱して、金属表面に純化した被膜を形成させる工程、

を包含することを特徴とするエポキシ樹脂系自己析出型被膜組成物の被覆方法。

5. 自己析出組成物が、非化脂族系ポリマーエ

ナル乳化剤成分を包含することを特徴とする請求項4記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、活性金属表面に密着性のよいポリマー被膜を被覆することができる水増湿成膜物（増湿又は分散体）の使用に関するが、この被膜は、単にこの成膜被膜物と接触させるだけで可能で、被膜の厚さは接触時間が長ければ長いほど厚くなり、この成膜被膜物は、活性金属との接触がなければ、固形ポリマーが自然に沈降、凝縮することがない安定なものである。〔この用途のためには、〕「活性金属」なる用語は、鉄及び鉛電位において鉄より活性な全ての金属及び合金を含むものと理解するものとする。〕このような成膜被膜物は、本明細書及び技術一般においては、「自己析出」又は「自発析出性」成膜物、分散体、乳剤、懸濁液、溶、増液などの用語で呼ばれている。自己析出（化学的析出）は、電気析出（電気メッキ）と対置されることが多いが、電気メッキは、極め

特開平3-188176(3)

て類似の被膜を形成することができ、被覆されるべき表面を直流電源と接続することによって始めて被覆が行われるという違いがある。

特に、本発明は、エポキシ樹脂を基とする高品質の被膜を形成する自己析出に関するものである。

#### 〔従来の技術及び課題〕

シュタインブレッチャ（Steinbrucher）らの1971年7月13日付け米国特許第4,592,599号は、自己析出に関する初期の基本特許の一つである。この特許の表示するところによれば、自己析出は、一層に適当なポリマーラテックス、適量の可溶性促進剤又は酸化剤、例えば過酸化水素又は重クロム酸イオン、乳化剤イオン、及びpHを約2.5〜3.5の範囲に維持するための十分な酸を含有する。

好適なポリマー分散体、顔料、及び自己析出される被膜の大部分を構成することができる他の成分の例は、米国特許第4,411,937号明細書、特に第3欄の第24〜50行及び第7欄の第23〜

63行に教示されている。他の実施例は、米国特許第4,186,219号明細書、特に第3欄の第53行から第4欄の第48行までに更に教示されている。

自己析出成膜物に使用が好適なエポキシ樹脂及びこの樹脂に対する硬化剤の例は、全てハウエル、ジュニア（Howell, Jr.）の特許である1979年12月25日付け米国特許第4,180,693号及び1980年11月11日付け米国特許第4,232,157号の明細書に記載されている。しかし、硬化剤結合剤としてイソシアネートを使用することは、これらの特許明細書には教示されていないし、本発明の出発点らが一般に見出したところによると、これらの特許の教示する方法に従って行う操作では、20〜25℃にて自己析出成膜物との単位接触時間1分間あたり7ミクロン（ $\mu\text{m}/\text{min}$ ）以下の厚さの自己析出被膜しか形成されない。

合成ポリマー乳剤体を調製するに当たって、「均質化」を行うこと、つまり、比較的大きな分散粒子を含む極めの乳剤体と非常に微細な粒子とに機械的分散力を与え、より小さな分散粒子を

含む、より安定な乳剤体を生成することは、バンデルホッフ（Vanderhoff）らの1979年12月4日付けの米国特許第4,177,177号明細書に教示されている。

1986年6月にミネソタ州、セントガールの3M社が発行した「フルオラド（Fluorad）™被膜増加剤」なる題名の製品情報資料には、FC-430添加剤を使う場合に被膜に起こりやすいクレープやクラックなどの被膜欠陥が記載されている。

本発明の目的は、従来の技術で達成されるものより一層促進性能が優れた、厚くかつ連続的なエポキシ系被膜被膜を比較的急速に自己析出するに好適な成膜物及びその方法を提供することである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

以下、本発明を説明する。実施例に記載の場合を除いて、又は特記なき限り、本明細書において物質の量又は反応条件を示す数字は、すべて「内」なる語で修飾されていると理解するものとする。

さて、本発明者が見出したことは、第一被膜形





特開平3-188176(公)

に含ませておくことは差し支えない。この水洗は、ウェット被覆表面と自己析出被覆物との間の接触が終わった後で行われる。また/あるいは、ウェット被覆被膜に対する別の処理被覆物を、水洗後はこのウェット被膜と接触させることも差し支えないが、この時このような処理の後には、更に水洗を行って、しかる後に処理された被膜を最終的に加熱することになる。

一般に、本発明の被覆物を用いると、水温水又は酸イオン水で水洗後加熱することによって得られた品質の最終被膜が得られ、従来行われているクロム酸などによる後処理の必要性がない。これらの後処理の多くは、クロム又は他の環境的に望ましくない成分が含まれるので、本発明を用いれば、これらの望ましくない処理を行わなくて済むのが好ましい。被覆されるべき表面と、本発明における被覆物との接触、水洗液との接触、又は他の処理被覆物との接触は、どんな従来の方法で行ってもよい。例えば、浸漬、スプレー、ロールコートなどであり、これらを含み合わせて行う

ことも包含して差し支えない。

本発明の方法の自己析出被覆物と特性金属との接触は、0.5～1.0分間の時間であるのが好ましく、より好ましくは1～3分間である。被膜は、最終被膜厚さ15～50 $\mu$ m、より好ましくは24～35 $\mu$ mとなるような時間行うのが好ましい。ウェット被膜を水洗してから、場合により後処理した被膜の最終加熱は、130～200℃、より好ましくは150～195℃の温度で、3～60分間、より好ましくは10～30分間行われる。

本発明の真実は、以下の実施例から更に理解されよう。

自己析出液を調製する第一工程は、各成分の好適な分量を調製することであり、この分散体は最終的な自己析出被覆の原料となる。

#### 実施例1及び2(分散体)

これら実施例に用いた成分は、以下の量であった。

成 分	使用量重量	
	実施例1	実施例2
エポン (Epon™) 樹脂1001F	300	400
IPDI-BF 1540™	100	132
アリパル (Arisal™) C8-436	18	25
ヘキサデカン	25	35
トルエン	720	532
メチルソブチルケトン (「MIBK」)	89	532
酸イオン水	2370	2348
エポン (Epon™) 1001F 樹脂は、シェルケミカル社 (Shell Chemical CO.) から市販のエポキシ樹脂であり、エポキシ基単位当たりの当量約500を有し、エポクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応によって製造される。IPDI-BF 1540™は、市販のジオール系低分子ソルボン、グイソシアネートアゾビオリマーであって、内装ブロッタウレチン (Eurethane) 構造を有し、ヒュルズアメリカ社 (Huls America) から市販されている。アリパル (Arisal™) C8-436 は、市販の乳化剤で		

あって、分子量当たりエチレンオキサイド平均4個と結合したアルキルフェノールで、GAF社 (GAF Corporation) から市販されている。

分散体を製造するために、エポキシ樹脂、ブロッタされたグイソシアネート、及びヘキサデカン、トルエン及びMIBKの混合物中に一緒にして全て溶解した。次にこの溶液を乳化剤と混ぜて酸イオン水に溶解した。得られた混合物は、最初是不安定であったが、マントンゴーリン分散機 (Manton-Gaulin Dispersator™) を用いて均質化して、安定なエマルジョンを形成した。次にロータリーエバポレーター中にて真空中で、有機溶媒の全量と最少とを除去し、水中に分散とブロッタしたイソシアネートとを安定に分散させたものを製造した。これらの分散体の固形分含有量は、実施例1に対しては17.9重量%で、実施例2に対しては2.0重量%であった。

#### 実施例3及び4(分散体)

これら実施例に用いた成分は、以下の量であった。

特開平3-188176(7)

成分	使用重量部	
	実施例3	実施例4
エポン (Epon <sup>TM</sup> ) 樹脂 1001P	75	486
IPDI-BP 1540 <sup>TM</sup>	25	60
アリバール (Arlow <sup>TM</sup> ) CO-436	5	14
ヘキサデカン	7	35
トルエン	100	532
メチルイソブチルケトン (「NIBK」)	100	532

炭イオン水 619 2348

これらの実施例の分散体は、実施例1及び2と同じやり方で調製した。ただし、実施例3に対しては、マントンゴリン分散液でなく、超音波式ホモジナイザーを使用した。最終の固形分含有量は、実施例3に対しては15.9重量%で、実施例4に対しては3.0重量%であった。

次に上に記載のように調製した分散体を用いて自己析出液を調製し、これを以下に記載のように実際の被覆に使用した。

の混合物である。ダウファックス (Dowfax<sup>TM</sup>) 2Aは、ダウケミカル社 (Dow Chemical Co.) から市販の界面活性剤である。

寸法約8×10×1mmの市販圧延鋼の薄い長方形パネルを、市販のアルカリ性洗剤タイプのクリーナーに浸漬して洗浄し、次に水道水で更に炭イオン水で水洗した。このように調製したパネル試料を、上記の組成を有する酸性自己析出液に浸漬した。浸漬時間は各々第1表に記載の通りである。次に、これらの試料を被覆液から取り出し、液を切り、60秒間自然乾燥し、水道水で60秒間水洗し、再び水を切り、60秒間自然乾燥し、そして最後に炭イオン水又は水道水で被覆液から付いた余剰の液を完全に除去するに十分な時間水洗した。かくして被覆した板を次に180〜190℃に焼付けたオープンで20分間乾燥し、固体被覆を得た。形成した被覆の厚さも第1表に示す。

表1表: 実施例5に対する被覆時間及び厚さ

被覆時間、分	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
形成した被覆の厚さ、 $\mu$ m	13	16	23	26	32

## 実施例5

本実施例においては、次の初期組成を有する自己析出液を使用した。

成分	使用重量部
実施例1からの分散体	280
炭イオン水	663
オートホレティック (Autophoretic <sup>®</sup> ) スターター-219	53
AB-255 <sup>TM</sup> カーボンブラック顔料	4
フルオラド (Fluorad <sup>TM</sup> ) FC-430	0.4
ダウファックス (Dowfax <sup>TM</sup> ) 2A	0.04

オートホレティック (Autophoretic<sup>®</sup>) スターター-219は、ヘンケル社 (Henkel Corporation) のパークアームケム事業部 (Parker-Armchem Division) から市販の酸性の酸化第二鉄粉末である。AB-255<sup>TM</sup>カーボンブラック顔料は、ボーデンケミカル社 (Borden Chemical Co.) から市販されている。フルオラド (Fluorad<sup>TM</sup>) FC-430は、3M社からの製品で、その製造者の記載によれば、実質的に純粋な非化脂肪族系ポリマーエステル類

このようにして調製した被覆試料は、肉眼から明らかに認められるようなクラック、クレーター、スポット又は他の被覆不均一性に係る欠陥は存在せず、望ましい高度の脆があり、従来の電圧噴霧試験で測定すると、良好な耐蝕性があり、また耐熱性も良好であった。

## 実施例6

これは、実施例5と同じやり方で行った。ただし、使用自己析出液は以下の組成を有する。

成分	使用重量部
実施例2からの分散体	250
炭イオン水	669
オートホレティック (Autophoretic <sup>®</sup> ) スターター-219	53
AB-255 <sup>TM</sup> カーボンブラック顔料	4
フルオラド (Fluorad <sup>TM</sup> ) FC-430	1.0
アリバール (Arlow <sup>TM</sup> ) BP110	2.3

アリバール (Arlow<sup>TM</sup>) BP110は、GAF社から市販の乳化剤で、その納入業者の記載によれば、アルキルフェノール/エチレンオキサイド結合体の



特開平3-188176 (B) 1

アンモニウム塩である。

この組成物で被覆された試料は、実施例5からの同様な厚さを有する被覆を有する試料と同等同等の耐食性、靱、耐湿性があった。

実施例7

これは、実施例5と同じやり方で行った。ただし、最終水洗は、水酸化アンモニウムでpH8に調整した水（脱イオン水）で行った。実施例5に比して、靱は同程度に良好であり、耐食性はこれより少し良好であった。

(発明の効果)

本発明の組成物を活性金属表面に保護被覆することによって、従来の技術より比較的急速に自己析出する、保護性能が優れ、厚くかつ連続的なエポキシ基付表面被覆が得られる。

## 第1頁の続き

⑥Int. Cl.<sup>1</sup>

C 08 D 183/02  
175/04  
// C 08 G 18/08

識別記号

P J Q  
P H P  
N E K

序内整理番号

8418-4 J  
7802-4 J  
7802-4 J